

ABSORBENT COMPOSITION AND ABSORBING ARTICLE

Patent number: JP2000327926
Publication date: 2000-11-28
Inventor: MUKODA SHINGO; ASAI TATSUYA; TANAKA KENJI
Applicant: SANYO CHEMICAL IND LTD
Classification:
- international: C08L101/14; A61F13/53; A61F13/15; B01J20/26;
C08F2/44; C08J3/12; C08J3/20; C08J3/24; C08K3/32;
C08K5/09; C08K5/5313; C08K5/5317; A61F13/49;
A61B19/08; A61F5/44
- european:
Application number: JP19990144454 19990525
Priority number(s): JP19990144454 19990525

Report a data error here

Abstract of JP2000327926

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an absorbent composition which can prevent its coloration under conditions comprising a high temperature and a high humidity and is useful for disposable paper diapers, pet urine-absorbing sheets, a soil water-retaining materials, and so on, by compounding a water-absorbing resin, an organic carboxylic acid compound, and so on, in specific amounts, respectively. **SOLUTION:** This absorbent composition comprises (A) a water-absorbing resin and (B) an organic carboxylic acid (for example, lactic acid) and/or its salt in an amount of 0.02 to 10% based on the weight of the component A. The absorbent composition preferably further contains (C) a phosphoric acid compound (for example, 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid) in an amount of 0.01 to 5% based on the weight of the component A. The components B and C are preferably contained in a total amount of 0.05 to 10% based on the weight of the component A, and the components B and C are preferably contained in a weight ratio of 1:9 to 9:1. It is preferable that the surface of the component A is cross-linked. If necessary, the composition may further contain a residual monomer-reducing agent (for example, sodium sulfite), an antibacterial agent, an antiseptic, and so on.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-327926

(P 2 0 0 0 - 3 2 7 9 2 6 A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000.11.28)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テマコード (参考)
C08L101/14		C08L101/14	3B029
A61F 13/53		B01J 20/26	D 4C003
13/15		C08F 2/44	B 4C098
B01J 20/26		C08J 3/12	CER A 4F070
C08F 2/44		3/20	CER Z 4G066
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全10頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-144454

(22) 出願日 平成11年5月25日 (1999.5.25)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 向田 慎吾

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 浅井 辰哉

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 田中 健治

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸収剤組成物および吸収性物品

(57) 【要約】

【課題】 従来の吸水性樹脂を高温多湿下に長期間放置すると着色を生じる。この経時着色を、吸収性能を低下させず、かつ簡単な方法で防止する。

【解決手段】 有機カルボン酸類、あるいは有機カルボン酸類とリン酸類とを、吸水性樹脂の生産工程のいずれかの段階で添加することにより、経時着色を防止することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 吸水性樹脂(A)と有機カルボン酸類及び/又はその塩(B)からなり、(B)が(A)の質量に基づいて0.02~10%であることを特徴とする吸収剤組成物。

【請求項2】 該有機カルボン酸類が、炭素数1~10の炭化水素系カルボン酸、炭素数3~10の水酸基含有有機カルボン酸若しくはハロゲン含有有機カルボン酸、及び炭素数2~10のアミノ基含有有機カルボン酸からなる群から選ばれる1価~3価の有機カルボン酸の1種以上である請求項1記載の吸収剤組成物。

【請求項3】 該有機カルボン酸類が、酸解離指数3~6の有機カルボン酸である請求項1又は2記載の吸収剤組成物。

【請求項4】 該有機カルボン酸類が、安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-クロロ安息香酸、コハク酸、マレイン酸、乳酸、及びリンゴ酸からなる群から選ばれる1種以上である請求項1~3記載の吸収剤組成物。

【請求項5】 さらにリン酸類(C)が含まれてなり、(C)の量が(A)の質量に基づいて0.01~5%である請求項1~4の何れか記載の組成物。

【請求項6】 該(C)の酸解離指数が0~2.5である請求項5記載の吸収剤組成物。

【請求項7】 該(C)が、ホスフィン酸、ホスホン酸、二リン酸、トリポリリン酸、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸及びこれらの塩からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項5又は6記載の吸収剤組成物。

【請求項8】 (B)+(C)が(A)の質量に基づいて0.05~1.0%である請求項5~7の何れか記載の吸収剤組成物。

【請求項9】 (B)と(C)の比率が質量基準で1:9~9:1である請求項5~8の何れか記載の吸収剤組成物。

【請求項10】 (A)が表面架橋されたものである請求項1~9の何れか記載の吸収剤組成物。

【請求項11】 (B)が、(1)重合溶液に添加する方法、(2)重合後の含水ゲル状重合体に添加・混合する方法、(3)含水ゲル状重合体を乾燥・粉碎して得られた(A)の粒子に、必要により(A)を攪拌混合しながら、噴霧、滴下または混合する方法、(4)(A)の粒子を表面架橋する場合に、表面架橋と同時に添加する方法からなる群から選ばれる1種以上の方法によって添加されたものである請求項1~10の何れか記載の吸収剤組成物。

【請求項12】 (B)と(C)が、(1)重合溶液に添加する方法、(2)重合後の含水ゲル状重合体に添加・混合する方法、(3)含水ゲル状重合体を乾燥・粉碎して得られた(A)の粒子に、必要により(A)を攪拌混合しながら、噴霧、滴下または混合する方法、(4)

(A)の粒子を表面架橋する場合に、表面架橋と同時に添加する方法からなる群から選ばれる1種以上の方法によって添加されたものである請求項5~10の何れか記載の吸収剤組成物。

【請求項13】 70℃、95%相対湿度下で10日間の着色促進テスト後の白色度が70以上、促進テスト前の白色度の80%以上であり、かつ着色促進テスト後の黄色度が30以下、促進テスト前の黄色度の250%以下である、吸水性樹脂からなる吸収剤組成物。

【請求項14】 請求項1~13の何れか記載の吸収剤組成物を含有する吸収性物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は吸収剤組成物に関する。更に詳しくは、吸水性樹脂と酸性成分からなる吸収剤組成物、およびこれを使用した吸収性物品に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、吸水性樹脂の水溶性液体を吸収する特徴を利用し、紙おむつ、ナプキン用吸収剤として広く利用されている。しかし、これらの吸水性樹脂は、高温多湿下で着色しやすいため下記のような改良方法が提案されている。

a. 吸水性樹脂に対して、有機リン酸化合物またはその塩が0.01~10質量%添加されていることを特長とする吸水性樹脂組成物(特開平5-86251号公報)。

b. 吸水性樹脂を逆相懸濁重合で得る方法において、重合開始剤としてハイドロパーオキサイドと還元剤を組み合わせて使用する製造方法(特開平4-331205号公報)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの方法においても下記に示しように吸水性樹脂の着色改良において必ずしも満足のものではなかった。aの方法では、あらゆる場合に効果があるわけではなく、着色原因が金属を介在する反応に起因する場合はある程度の効果が認められるものの、異なった機構や原因による場合は効果が認められなかった。bの方法では着色防止作用が不十分であるだけでなく、還元剤を併用することから、吸水性樹脂の安全性にも課題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記問題点を解決するために鋭意検討を重ねた結果、吸水性樹脂にある特定の酸性成分を含有させることにより、高温多湿下での着色を防止できることを見出し、本発明に到達した。

【0005】 すなわち本発明は、吸水性樹脂(A)と有機カルボン酸化合物及び/又はその塩(B)からなり、(B)が(A)に基づいて0.02~10質量%であることを特徴とする吸収剤組成物；並びにさらにリン酸化

合物(C)が含まれてなり、(C)の量が(A)に基づいて0.01~5質量%である吸収剤組成物;並びに70℃、95%R.H.下10日間の着色促進テスト後の白色度が70以上、促進テスト前の白色度の80%以上であり、かつ着色促進テスト後の黄色度が30以下、促進テスト前の黄色度の250%以下である、吸水性樹脂からなる吸収剤組成物;並びに本吸収剤組成物を含有する吸収性物品である。

[0006]

【発明の実施の形態】本発明において吸水性樹脂(A)としては、例えば、デンプン-アクリル酸塩共重合体架橋物、デンプン-アクリロニトリル共重合体のケン化物、ポリアクリル酸塩架橋物、自己架橋したポリアクリル酸塩、(メタ)アクリル酸エステル-酢酸ビニル共重合体架橋物のケン化物、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体の架橋物、ポリスルホン酸塩架橋物、ポリアクリル酸塩/ポリスルホン酸塩共重合体架橋物、ポリアクリル酸/ポリアクリルアミド共重合体架橋物、架橋ポリアクリルアミド及びその加水分解物、架橋ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体架橋物などが挙げられる。好ましくは、イオン浸透圧により多量の液を吸収・保持することができ、荷重や外力が加わっても離水の少ないカルボン酸塩および/またはカルボン酸を含有する重合性単量体を主構成成分とする吸水性樹脂であり、更に好ましくは、デンプン-アクリル酸塩共重合体架橋物およびポリアクリル酸塩架橋物である。

【0007】(A)が中和塩の形態の樹脂である場合の塩の種類および中和度については特に限定はないが、塩の種類としては通常アルカリ金属塩、好ましくはナトリウム塩およびカリウム塩であり、酸基に対する中和度は通常50~90モル%、好ましくは60~80モル%である。

【0008】(A)は水溶性単量体と架橋剤及び/又は多糖類(デンプン、セルロース等)を重合させることにより製造することができる。(A)の製造に使用される水溶性単量体としては、例えばカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基を有するラジカル重合性水溶性単量体及びそれらの塩が挙げられる。カルボキシル基を有するラジカル重合性水溶性単量体としては、例えば不飽和モノまたはポリ(2価~6価)カルボン酸[(メタ)アクリル酸(アクリル酸及びまたはメタクリル酸をいう。以下同様の記載を用いる)、マレイン酸、マレイン酸モノアルキル(炭素数1~9)エステル、フマル酸、フマル酸モノアルキル(炭素数1~9)エステル、クロトン酸、ソルビン酸、イタコン酸、イタコン酸モノアルキル(炭素数1~9)エステル、イタコン酸グリコールモノエーテル、ケイ皮酸、シトラコン酸、シトラコン酸モノアルキル(炭素数1~9)エステル等]及びそれらの無水物[無水マレイン酸等]等が挙げられる。

【0009】スルホン酸基を有するラジカル重合性水溶

性単量体としては、例えば脂肪酸または芳香族ビニルスルホン酸(ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸等)、(メタ)アクリルアルキルスルホン酸[(メタ)アクリル酸スルホエチル、(メタ)アクリル酸スルホプロピル等]、(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸[2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等]等が挙げられる。リン酸基を有するラジカル重合性水溶性単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルリン酸モノエステル[2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイルロキシエチルホスフェート等]等が挙げられる。上記カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基を含有する水溶性単量体の塩[例えばアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩、マグネシウム塩等)、アミン塩若しくはアンモニウム塩等]等が挙げられる。これらは2種以上併用してもよい。これらの内で好ましい水溶性単量体は、カルボキシル基を有するラジカル重合性水溶性単量体およびその塩であり、更に好ましくは不飽和モノまたはポリカルボン酸およびその塩、特に好ましくは(メタ)アクリル酸およびその塩である。

【0010】(A)の製造に使用される架橋剤としては、例えばエチレン性不飽和基を2個以上有する架橋剤、エチレン性不飽和基と反応性官能基とを有する架橋剤、反応性官能基を2個以上有する架橋剤などが挙げられる。エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物の具体例としては、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリン(ジまたはトリ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリロキシエタン及びペンタエリスリトールトリアリルエーテル等が挙げられる。エチレン性不飽和基と反応性官能基とを有する化合物の具体例としては、グリシジル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。反応性官能基を2個以上有する化合物の具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリメチロールプロパン及びポリエチレンイミン等が挙げられる。これらの架橋剤は2種類以上を併用しても良い。これらのうち好ましいものは、エチレン性不飽和基を2個以上有する共重合性の架橋剤であり、更に好ましくはN, N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラアリロキシエタン、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、トリアリルアミンである。

【0011】架橋剤の使用量は、水溶性単量体と架橋剤の合計質量に基づいて、通常0.001~5%であり、好ましくは0.05~2%、特に0.1~1%である。架橋剤の量が0.001%より少ない場合は、吸水性樹脂の重要な機能である吸水・保水能力が小さくなり、吸水後のゲルはゾル状となる。更に、重合後の含水ゲル状重合体の乾燥性が悪く、生産性が非効率的である。一方5%を超える場合、逆に架橋が強くなりすぎ、十分な吸水・保水能力を発揮しない。

【0012】吸水性樹脂(A)の製造に当たり、重合方法については特に限定されず、水溶液重合法、逆相懸濁重合法、噴霧重合法、光開始重合法、放射線重合法などが例示される。好ましい重合方法は、ラジカル重合開始剤を使用して水溶液重合する方法である。この場合のラジカル重合開始剤の種類、ラジカル重合条件についても特に限定はなく、通常でよい。なお、これらの重合系に、必要により各種添加剤、連鎖移動剤(例えば、チオール化合物など)、界面活性剤等を添加しても差し支えない。

【0013】重合して得られる吸水性樹脂を、乾燥後粉砕し、さらに必要により粒度調整して得られる吸収剤粒子の表面近傍を、カルボキシル基等の酸基および/またはその塩基と反応しうる官能基を少なくとも2個有する架橋剤で表面架橋して吸水性樹脂(A)とすることもできる。このような表面架橋型の吸収剤は、常圧下だけでなく加圧下においても吸収性能と吸収速度に優れ、かつゲル強度も大きくなるので、本発明に好適である。表面架橋に使用する架橋剤としては、従来から使用されている公知の架橋剤が適用できる。具体的な例としては、1分子中にエポキシ基を2~10個有するポリグリシジルエーテル化合物[エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン-1,3-ジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール(重合度2~100)ジグリシジルエーテル、ポリグリセロール(重合度2~100)ポリグリシジルエーテル等];2価~20価のポリオール化合物[グリセリン、エチレングリコール、ポリエチレングリコール(重合度2~100)等];2価~20価のポリアミン化合物(エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等);分子量200~500,000のポリアミン系樹脂(ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン樹脂、ポリアミンエピクロロヒドリン樹脂等)、エチレンカーボネイト、アジリジン化合物、ポリイミン化合物等が挙げられる。このうちで好ましいものは、比較的低い温度で表面架橋を行わせることができるという点で、ポリグリシジルエーテル化合物、ポリアミン系樹脂及びアジリジン化合物である。表面架橋における架橋剤の量は、架橋剤の種類、架橋させる条件、目標とする性能などにより種々変化させることができるため特に限定はないが、吸水性樹脂(A)に対して通常0.001~3重量%、好ましく

は0.01~2重量%、更に好ましくは0.05~1重量%である。架橋剤の量が0.001重量%未満では表面架橋を行わない吸水性樹脂と性能面で大差はない。一方、3重量%を越えると、吸収性能が低下する傾向にあり好ましくない。

【0014】吸水性樹脂(A)の生理食塩水による吸収量は、通常の吸水性樹脂と同様であり、その吸収量は40g/g以上が好ましく、更に好ましくは45g/g以上である。尚、得られた吸収剤の生理食塩水による吸収量は、下記の方法で測定した。

【生理食塩水吸収量の測定法】:250メッシュのナイロン網で作成したティーバッグ(縦20cm、横10cm)に、JIS標準フルイで710~150 μ mの粒度に調整した吸収剤試料1.00gを入れ、生理食塩水(0.9%塩化ナトリウム水溶液)500ml中に30分間浸漬して吸収させた後、15分間吊して液切りしてから増加質量を測定して生食吸収量とする。

【0015】本発明において、有機カルボン酸類及び/又はその塩(B)としては、1価~3価又はそれ以上の有機カルボン酸類及び/又はその塩が使用でき、具体的には以下のものが挙げられる。

(I)炭素数1~10又はそれ以上、好ましくは3~8の飽和炭化水素系カルボン酸(例えば、辛酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、アミル酸、コハク酸、安息香酸等);

(II)炭素数3~10又はそれ以上、好ましくは3~6の水酸基含有有機カルボン酸(例えば、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、p-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸等);

(III)炭素数3~10又はそれ以上、好ましくは3~6のハロゲン含有有機カルボン酸(例えば、2-クロロプロピオン酸、p-クロロ安息香酸等);

(IV)炭素数2~10又はそれ以上、好ましくは2~6のアミノ基含有有機カルボン酸(例えば、グリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸等);

(V)炭素数4~10又はそれ以上、好ましくは4~6の不飽和炭化水素系カルボン酸(例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等)[但し、(V)の添加時期は(A)を製造する場合の上記水溶性単量体を重合後に添加する];

(VI)(I)~(V)の塩(ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、トリブチルアミン塩等の有機アミン塩等)が挙げられ、これらの1種及び2種以上が使用できる。これらの内で好ましいものは、酸解離指数(pKa)が3~6の有機カルボン酸であり、具体的には安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-クロロ安息香酸、コハク酸、乳酸、リンゴ酸及びこれらの塩が挙げられる。特に好ましくは乳酸およびp-ヒドロキシ安息香酸である。pKaの具体例は例えば、乳酸(3.9)、プロピオン酸(4.9)、酪酸(3.9)であ

る。酸解離指数 (PKa) は次のように定義される。A⁻H を酸とすると、式 $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$ において、 $pK_a = -\log K_a$ [mol dm^{-3}] / [mol dm^{-3}] であり、 $K_a = [A^-] \cdot [H^+] / [AH]$ で [] 内はモル濃度である。K_a は電位差滴定によって求められる。

【0016】(B)の量は(A)の質量に基づいて0.02~10%であり、好ましくは0.1~5%であり、特に好ましくは0.2~3%である。(B)の量が0.02%未満の場合、着色防止効果が乏しく、10%を超えると更なる着色防止効果認められず、非経済的であり、吸収性能の低下傾向が認められる。上記及び以下において%は質量%を示す。

【0017】本発明において、さらにリン酸類及び/又はその塩(C)を加えて着色防止効果が発揮出来る。

(C)としては、酸解離指数 (PKa) が0~2.5のリン酸類及び/又はその塩であり、例えばホスフィン酸、ホスホン酸、二リン酸、トリポリリン酸、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸 (以下HEDPという) 等、およびこれらの塩 (ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩等) が挙げられる。これらの1種または2種以上が使用できる。これらの内で好ましいものは、ホスホン酸、HEDPであり、特に好ましくは、HEDPである。pK_aの具体例は例えば、ホスフィン酸(2.1)である。

【0018】(C)の量は(A)の質量に基づいて好ましくは0.01~5%であり、さらに好ましくは0.05~3%であり、最も好ましくは0.1~2%である。

(C)が0.01~5%の範囲で添加した場合において、十分な着色防止効果が認められ、かつ吸収性能の変化もない。(B)と(C)とを併用する場合の、(B)と(C)の比率は、好ましくは9:1~1:9、さらに好ましくは8:2~4:6、特に好ましくは7:3~5:5である。この比率で併用することにより、(B)のみを添加する場合に比べて複合効果が発揮され、より一層着色防止効果に優れる。上記及び以下において、比率は質量比を示す。

【0019】(B)を(A)に添加することによって着色防止効果を発現する理由は明確ではないが、以下のように推定される。着色の主原因が、吸水性樹脂を合成する重合性モノマー中に含まれる重合禁止剤 (例えば、メトキシハイドロキノン等) が重合後も残存し、これが酸化されて生成する化合物が着色を引き起こすのに対し、

(B)を存在させることによってこの酸化作用を抑制する働きをしていると推定される。さらに(B)に(C)を併用することにより、遷移金属の介在によって生じる着色現象をも抑制できることも含め複合効果が発揮され、より一層の着色防止効果を発現するものと推定される。

【0020】(A)中へ(B)、あるいは(B)と(C)とを添加する方法については、上記(B)の(V)

を除いて特に制限されず、重合から最終製品段階のいずれかの時点で添加すればよい。(B)の(V)は重合後に添加するのが好ましい。また、(B)と(C)を併用する場合、(B)と(C)を別々に添加してもよく、あるいは同時に添加してもよい。これらは通常水に溶解、乳化または分散させて添加されるが、必ずしも溶媒は必須ではない。(B)あるいは(B)と(C)を添加する方法の具体例としては、(1)重合溶液に添加する方法、(2)重合後の含水ゲル状重合物に添加・混合する方法、(3)含水ゲル状重合物を乾燥・粉碎して得られた(A)の粒子に、必要により(A)を攪拌混合しながら、噴霧、滴下または混合する方法等が挙げられる。尚、(A)の粒子を表面架橋する場合には、表面架橋と同時に(B)、あるいは(B)と(C)とを添加してもよく、表面架橋の前後に添加してもよい。好ましいのは(2)及び(3)である。

【0021】(2)の方法で使用される装置としては、双腕型ニーダー、インターナルミキサー (バンバリーミキサー)、セルフクリーニング型ミキサー、ギアコンバウンダー、スクリュウ型押出機、スクリュウ型ニーダー、ミンチ機等が挙げられる。これらは二種以上を組み合わせ使用することもできる。(3)の方法で使用される装置としては、均一に噴霧または混合できる装置であれば特に限定はなく、例えば、スクリュウ型混合機、タービュライザー、ナウター型混合機、V型混合機、リボン型混合機、コノカルブレンダー、双腕型ニーダー、万能混合機、流動層式混合機、気流型混合機などが挙げられる。

【0022】(A)と(B)、あるいは(A)と(B)及び(C)からなる組成物に、必要により添加剤や増量剤として、任意の段階で、残存モノマー低減剤 (例えば、亜硫酸ナトリウム、過酸化水素など)、抗菌剤 (例えば、第4級アンモニウム塩化合物、クロルヘキシジン化合物、金属塩系抗菌剤など)、防腐剤、芳香剤、消臭剤、無機微粒子 (シリカ、セオライト、タルク、アルミナなど)、界面活性剤などを添加することが出来る。

【0023】吸水性樹脂および吸収剤組成物の着色促進テスト前後の着色度合いの測定は、色差直読デジタル測色色差計 (ND-504DE型; 日本電色工業社製) を用いてその白色度および黄色度を測定することにより行う。測定方法は以下の通りである。

①0点調整を行う。

②調整用の標準板 (硫酸バリウム製) でX、Y、Zを調整する。

③サンプルを測定容器に密に入れる。

④X、Y、Z、L、a、bを読みとり、次式により白色度および黄色度を算出する。

$$\text{白色度} = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{1/2}$$

$$\text{黄色度} = 100 (1.28X - 1.06Z) / Y$$

【0024】着色促進テストは次の方法によって実施され

る。すなわち、内径90mmのガラスシャーレに10gの吸水性樹脂または吸収剤組成物を入れ、表面が平坦になるように均一に均す。これを $70 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $95 \pm 2\%$ R. H. の恒温恒湿槽内に10日間保存する。その後、恒温恒湿槽内からシャーレを取り出して室温にもどした後、促進テスト後のX値、Y値、Z値、L値、a値、およびb値を測定する。さらに、テスト前の測定値と、次式から白色度及び黄色度の変化率を計算する。

白色度の変化率 = (着色促進テスト後の白色度 / テスト前の白色度) $\times 100$

黄色度の変化率 = (着色促進テスト後の黄色度 / テスト前の黄色度) $\times 100$

【0025】本発明の吸収剤組成物は、着色促進テスト後の白色度が70以上、好ましくは73以上で、テスト前の白色度との変化率が80%以上、好ましくは85%以上であり、かつ着色促進テスト後の黄色度が30以下、好ましくは25以下で、テスト前の黄色度との変化率が250%以下、好ましくは、200%以下である。

【0026】本発明の吸収剤組成物の生理食塩水に対する吸収量は、通常の吸水性樹脂と同じであり、吸収性樹脂(A)に(B)、あるいは(B)および(C)を添加することによる吸収量の変化はほとんどない。その常圧下での吸収量は40g/g以上、好ましくは45~75g/gである。

【0027】本発明の吸収剤組成物を用いる吸収性物品としては特に限定されず、例えば、通常のフラッフパルプ、合成繊維、吸水紙、不織布またはこれらを組み合わせから成る繊維状物で吸収剤組成物が層状にサンドイッチされた吸収性物品、上記の繊維状物と吸収剤組成物とを混合した吸収性物品などが挙げられる。これらの吸収性物品は、水透過性の表面材(例えば、不織布など)、水不透過性のシート材料(例えば、ポリエチレンフィルム、ポリエチレンラミネート不織布など)で挟んだ形態、これらと接着剤で固着した形態であってもよい。これら吸収性物品に使用される繊維状物、水透過性表面材、水不透過性のシート材料、接着剤の種類と使用量、得られる吸収性物品の大きさなどについては特に限定はなく、通常でよい。また、本発明の吸収剤組成物の使用量、使用方法、使用に必要な装置などは、通常の吸水性樹脂と同様でよい。吸収性物品のより具体的な例としては、使い捨て紙おむつ(子供用紙おむつ及び大人用紙おむつ等)、生理用ナプキン、失禁者用パッド、母乳パッド、手術用アンダーパッド、産褥マット、創傷保護用ドレッシング材などの衛生用品や医療用品に特に好適である。また、各種の家庭用及び産業用の吸収シート類(例えば、ペット尿吸収シート、鮮度保持シート、ドリップ吸収シート、水稻育苗シート、コンクリート養生シート、ケーブル類の水走り防止シートなど)にも好適に使用することができる。更に、粉末状の吸収剤を応用する用途(例えば、土壌保水剤、ヘドロ固化剤、廃血液や水

性廃液などの固形化剤、尿ゲル化剤、電池の電解液ゲル化剤など)等が挙げられる。

【0028】

【実施例】以下実施例と比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、生理食塩水に対する吸収倍率は、下記の方法で測定した。

【0029】[吸収倍率測定法]: 250メッシュのナイロン網で作成したティーバッグ(縦20cm、横10cm)に、JIS標準フルイで $850 \sim 150 \mu\text{m}$ の粒度に調整した試料1.00gを入れ、生理食塩水(0.9%塩化ナトリウム水溶液)500ml中に30分間浸漬して吸収させる。その後、15分間吊して水りしてから増加質量を測定し、これを吸収倍率とする。

【0030】実施例1

容量1リットルのガラス製反応容器にアクリル酸ナトリウム76.8g、アクリル酸22.9g、N, N'-メチレンビスアクリルアミド0.3gおよび脱イオン水295gを仕込み、攪拌、混合しながら内容物の温度を3℃に保った。内容物に窒素を流入して溶存酸素量を1ppm以下とした後、過酸化水素の1%水溶液1g、アスコルビン酸の0.2%水溶液1.2gおよび2, 2'-アゾビスアミジノプロパンジハイドロクロライドの2%水溶液2.8gを添加・混合して重合を開始させ、約5時間重合することにより含水ゲル状重合体(A1)を得た。(A1)に乳酸(B1)1.5g(吸収剤組成物に対して1.5%)を添加してインターナルミキサーで均一に混合した後、2~5mmの大きさに細断後、150℃、風速2.0m/秒の条件の通気型バンド乾燥機(井上金属工業製)で乾燥した。得られた乾燥物を粉碎し、 $850 \sim 150 \mu\text{m}$ の粒度に調整して吸収剤組成物(1)を得た。この吸収剤組成物(1)の性能評価結果を表1に示す。

【0031】実施例2

実施例1で得た吸収剤組成物(1)100gを高速攪拌しながらエチレングリコールジグリシジルエーテルの10%水/メタノール混合溶液(水/メタノール=20/80)を2g添加して混合後、140℃で30分間加熱架橋することにより表面架橋型の吸収剤組成物(2)を得た。この吸収剤組成物(2)の性能評価結果を表1に示す。

【0032】実施例3

実施例1において、(B1)1.5gに代えて、(B1)0.8gと1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸(C1)0.7gを使用する以外は実施例1と同様にして吸収剤組成物(3)を得た。この吸収剤組成物(3)の性能評価結果を表1に示す。

【0033】実施例4

実施例1で得られた含水ゲル状重合体(A1)をインターナルミキサーで2~5mmの大きさに細断後、150

℃、風速2.0m/秒の条件の通気型バンド乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉砕し、850~150μmの粒度に調整した。この粉末100gを高速攪拌しながらエチレングリコールジグリシジルエーテルの10%水/メタノール混合溶液(水/メタノール=20/80)を2g添加して混合後、140℃で30分間加熱架橋することにより表面架橋型の吸水性樹脂粉末(AS1)を得た。(AS1)を気流型混合機に入れて攪拌しながら、(B1)の50%水溶液3gを噴霧することにより、粉末(AS1)と(B1)水溶液を均一に混合する。さらにナウター型混合機で30分間攪拌して均一に混合し、加熱により含水率を約4%に調整して吸収剤組成物(4)を得た。この吸収剤(4)の性能評価結果を表1に示す。

【0034】実施例5

実施例4において、(B1)の50%水溶液3gに代えて、(B1)の50%水溶液1.6gと(C1)の50%水溶液1.4gを使用する以外は実施例4と同様にして吸収剤組成物(5)を得た。この吸収剤組成物(5)の性能評価結果を表1に示す。

【0035】実施例6

実施例4において、(B1)の50%水溶液の添加量を6gに代える以外は実施例4と同様にして吸収剤組成物(6)を得た。この吸収剤(6)の性能評価結果を表1に示す。

【0036】実施例7

実施例5において、(B1)の50%水溶液の添加量を4gに、(C1)の50%水溶液の添加量を2gに代える以外は実施例5と同様にして吸収剤組成物(7)を得た。この吸収剤組成物(7)の性能評価結果を表1に示す。

【0037】実施例8

実施例6において、(B1)に代えて、P-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム(B2)を同量使用する以外は実施例6と同様にして吸収剤組成物(8)を得た。この吸収剤組成物(8)の性能評価結果を表1に示す。

【0038】実施例9

実施例7において、(B1)を同量の(B2)に、(C1)を同量のホスホン酸(C2)に代える以外は実施例7と同様にして吸収剤組成物(9)を得た。この吸収剤組成物(9)の性能評価結果を表1に示す。

【0039】実施例10

容量1リットルのガラス製反応容器にアクリル酸ナトリウム76.8g、アクリル酸22.9g、N,N'-メチレンビスアクリルアミド0.3gおよび脱イオン水295gを仕込み、攪拌、混合しながら(B1)3gを添加して内容物の温度を3℃に保った。内容物に窒素を流入して溶存酸素量を1ppm以下とした後、過酸化水素の1%水溶液1g、アスコルビン酸の0.2%水溶液1.2gおよび2,2'-アゾビスアミジノプロパンジ

ハイドロクロライドの2%水溶液2.8gを添加・混合して重合を開始させ、約5時間重合することにより、

(B1)を含有した含水ゲル状重合体(AB1)を得た。(AB1)をインターナルミキサーで2~5mmの大きさに細断した後、150℃、風速2.0m/秒の条件の通気型バンド乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉砕し、850~150μmの粒度に調整して吸収剤組成物を得た。この吸収剤組成物100gを高速攪拌しながらエチレングリコールジグリシジルエーテルの10%水/メタノール混合溶液(水/メタノール=20/80)を1.5g添加して混合し、140℃で30分間加熱架橋することにより吸収剤組成物(10)を得た。吸収剤組成物(10)の性能評価結果を表1に示す。

【0040】実施例11

容量1リットルのガラス製反応容器にアクリル酸81.75g、N,N'-メチレンビスアクリルアミド0.3gおよび脱イオン水241gを仕込み、攪拌、混合しながら内容物の温度を3℃に保った。内容物に窒素を流入して溶存酸素量を1ppm以下とした後、過酸化水素の1%水溶液1g、アスコルビン酸の0.2%水溶液1.2gおよび2,2'-アゾビスアミジノプロパンジハイドロクロライドの2%水溶液2.8gを添加・混合して重合を開始させ、約5時間重合することにより酸型の含水ゲル状重合体を得た。この含水ゲル状重合体(A2)をインターナルミキサーで混練しながら、30%水酸化ナトリウム水溶液109.1gを添加して混練中和することにより、カルボン酸基の72モル%が中和された含水ゲル状重合体(A2)を得た。(A2)をインターナルミキサーで2~5mmの大きさに細断後、150℃、風速2.0m/秒の条件の通気型バンド乾燥機で乾燥し、得られた乾燥物を粉砕し、850~150μmの粒度に調整した。この粉末100gを高速攪拌しながらエチレングリコールジグリシジルエーテルの10%水/メタノール混合溶液(水/メタノール=20/80)を1.5g加えて混合した後、140℃で30分間加熱架橋することにより表面架橋型の吸水性樹脂粉末(AS2)を得た。(AS2)を気流型混合機に入れて粉末を攪拌しながら(B1)の50%水溶液3gを噴霧することにより、粉末と(B1)水溶液および(C1)水溶液を均一に混合させる。さらにナウター型混合機で30分間攪拌して均一に混合し、含水率を4%に調整して吸収剤組成物(11)を得た。この吸収剤組成物(11)の性能評価結果を表1に示す。

【0041】実施例12

実施例11において、(B1)1.5gに代えて、(B1)0.8gと(C-1)0.7gを使用する以外は実施例1と同様にして吸収剤組成物(12)を得た。この吸収剤組成物(12)の性能評価結果を表1に示す。

【0042】比較例1

実施例1で得られた含水ゲル状重合体(A1)をインタ

ーナルミキサーで2~5mmの大きさに細断後、150℃、風速2.0m/秒の条件の通気型バンド乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉碎し、850~150 μ mの粒度に調整して比較の吸収剤(a)を得た。この比較の吸収剤(a)の性能評価結果を表1に併記した。

【0043】比較例2

実施例4で得られた吸水性樹脂粉末(AS1)を比較の吸収剤(b)とし、この比較の吸収剤(b)の評価結果を表1に併記した。

【0044】比較例3

実施例1で得られた吸水性樹脂粉末(AS2)を比較の吸収剤(c)とし、この比較の吸収剤(c)の評価結果を表1に併記した。

【0045】比較例4

実施例1において、(B1)に代えて、(C1)を同量

使用する以外は実施例1と同様にして比較の吸収剤(d)を得た。この比較の吸収剤(d)の性能評価結果を表1に併記する。

【0046】比較例5

実施例4において、(B1)に代えて、(C1)を同量使用する以外は実施例4と同様にして比較の吸収剤(e)を得た。この比較の吸収剤(e)の性能評価結果を表1に併記する。

【0047】比較例6

- 10 実施例11において、(B1)に代えて、(C1)を同量使用する以外は実施例11と同様にして比較の吸収剤(f)を得た。この比較の吸収剤(f)の性能評価結果を表1に併記する。

【0048】

【表1】

	吸収剤	生食吸収 倍率 (g/g)	白色度			黄色度		
			前	後	変化率	前	後	変化率
			—	—	—	—	—	—
実施例1	(1)	60	89	77	87	9	20	222
実施例2	(2)	56	88	74	84	11	24	218
実施例3	(3)	58	90	81	90	10	20	200
実施例4	(4)	55	88	73	83	11	27	245
実施例5	(5)	53	88	76	86	10	23	230
実施例6	(2)	54	88	79	90	12	21	175
実施例7	(7)	52	89	82	92	11	18	164
実施例8	(8)	54	87	78	90	10	20	200
実施例9	(9)	52	88	80	91	9	17	189
実施例10	(10)	55	89	78	89	12	19	158
実施例11	(11)	58	87	75	86	13	18	138
実施例12	(12)	56	88	77	88	10	16	160
比較例1	(a)	60	89	58	65	9	48	533
比較例2	(b)	56	88	55	63	11	45	409
比較例3	(c)	58	87	52	60	12	52	433
比較例4	(d)	58	86	62	72	10	39	390
比較例5	(e)	53	88	69	78	12	33	275
比較例6	(f)	55	87	65	75	12	31	258

【0049】

【発明の効果】本発明の吸収剤組成物は次のような特徴および効果を有する。本発明の吸収剤組成物は、高温多

湿下に長期間保存しても経時着色が起りにくい。このことから、吸収性物品に使用しても経時着色が起りにくく、商品価値が高まる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 08 J 3/12	CER	C 08 J 3/24	CEPZ 4J002
3/20	CER		CERZ 4J011
3/24	CEP	C 08 K 3/32	
	CER	5/09	
C 08 K 3/32		5/5313	
5/09		5/5317	

5/5313
5/5317
// A 6 1 F 13/49
A 6 1 B 19/08
A 6 1 F 5/44

A 6 1 B 19/08
A 6 1 F 5/44
13/18
A 4 1 B 13/02

H
3 0 7 B
D

Fターム(参考) 3B029 BA18
4C003 AA16 AA24
4C098 AA09 CC40
4F070 AC36 AC45 AC46 AC66 AC87
AC90 AE08 DA33 DA48 DC15
FA01 FA05 FA09 FB05 GA10
4G066 AA10D AA50B AB06D AB07A
AB07B AB07D AB09D AB13A
AB13B AB21B AB23A AC35B
BA36 BA38 CA43 DA11 EA05
FA07 FA11 FA14 FA21 FA37
4J002 AA001 BC121 BG011 BG071
BH021 DH027 DH037 DH057
EF036 EF076 EF096 EG026
EG056 EG076 EJ066 EN116
EW127 EW137 FD206 FD207
GB00 GD03
4J011 PA28 PA29 PA40 PB40 PC02
PC08 QA02 QA06 QA08 QA09
QA13 QA17 QA18 QA24 QA26
QA27 QA34 QA37 QA40 QA42
QB16 SA79